

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-081123

(43)Date of publication of application : 27.03.2001

(51)Int.Cl.

C08F 4/642

C08F 8/00

C08F 10/00

(21)Application number : 11-261951 (71)Applicant : AGENCY OF IND

SCIENCE & TECHNOL

JAPAN CHEMICAL

INNOVATION INSTITUTE

(22)Date of filing : 16.09.1999 (72)Inventor : SOGA KAZUO

SHIONO TAKESHI

ASAI MICHIIHIKO

SUZUKI YASUZO

MIYAZAWA SATORU

TSUCHIHARA KENJI

MURATA MASAHIDE

OZAKI HIROYUKI

KAWABE MASANAO

KASE TOSHIO

JIN JIJU

HAGIWARA HIDEAKI

FUKUI YOSHIFUMI

(54) PRODUCTION OF OLEFINIC POLYMER

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an olefinic polymer which has carbonyl groups at the terminals of most polymer terminals, has a narrow mol.wt. distribution, and is useful as a compatibilizing agent and the like by polymerizing a specific olefinic monomer in the presence of a specific catalyst at a specific temperature and then reacting the obtained polymer with a carbonylating agent.

SOLUTION: This method for producing an olefinic polymer having carbonyl groups at the polymer terminals comprises polymerizing a 2 to 20C olefinic monomer such as propylene in the presence of a catalyst at a polymerization temperature of -20 to -100°C and then reacting the obtained olefinic living polymer with a carbonylating agent. The catalyst comprises (A) a zirconium-containing compound having one or more cyclopentadienyl skeletons (for example, biscyclopentadienylzirconium dimethyl), (B) a borane compound of the formula: $B(Ph)_3$ [Ph is (substituted)phenyl] [for example, tris(pentafluorophenyl) boron] or a borate compound of the formula: $B-(Ph)_4X^+$ (X^+ is a cation), and (C) a titanium-containing compound.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-81123

(P2001-81123A)

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 F	4/642	C 0 8 F	4/642
	8/00		8/00
	10/00		10/00

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平11-261951	(71) 出願人	000301144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22) 出願日	平成11年9月16日 (1999.9.16)	(74) 上記1名の復代理人	100065226 弁理士 朝日奈 宗太 (外2名)
		(71) 出願人	597071652 財団法人 化学技術戦略推進機構 東京都台東区柳橋2丁目22番13号
		(74) 上記1名の代理人	100065226 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)
		(72) 発明者	曾我 和雄 茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質 工学工業技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン系重合体の製法

(57) 【要約】

【課題】 末端官能化ポリマーやブロックコポリマーに変換し得るオレフィン系リビング重合体を製造し、末端をカルボニル化したオレフィン系重合体を製造する。

【解決手段】 (A) 1個または2個のシクロペンタジエニル骨格を有するジルコニウム含有化合物、(B) トリフェニルホウ素系化合物またはテトラフェニルホウ素塩系化合物、場合により (C) 特定のモノ、ジまたはトリアルキルアルミニウム系化合物および (D) チタン含有化合物からなる触媒を用いて従来より高温の-20~-100℃で炭素数2~20のオレフィン系モノマーを重合させたのち、得られたオレフィン系リビング重合体をカルボニル化剤と反応させることにより、末端にカルボニル基を有するオレフィン系重合体を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 1個または2個のシクロペンタジエニル骨格を有するジルコニウム含有化合物、(B)

(B-1)一般式(I)：



(式中、Phは置換されていてもよいフェニル基)で表わされるボラン化合物または(B-2)一般式(II)：



(式中、Phは前記と同じ、X⁻は陽イオン基)で表わされるボレート化合物および(D)チタン含有化合物からなる触媒を用いて重合温度-20〜100℃で炭素数2〜20のオレフィン系モノマーを重合させたのち、得られたオレフィン系リビング重合体をカルボニル化剤と反応させることを特徴とする末端にカルボニル基を有するオレフィン系重合体の製法。

【請求項2】 (A) 1個または2個のシクロペンタジエニル骨格を有するジルコニウム含有化合物、(B)

(B-1)一般式(I)：



(式中、Phは置換されていてもよいフェニル基)で表わされるボラン化合物または(B-2)一般式(II)：



(式中、Phは前記と同じ、X⁻は陽イオン基)で表わされるボレート化合物、(C)一般式(III)：



(式中、Rは炭素数4〜20の置換水素基、Yはハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキシルオキシ基、ジ(トリアルキシル)アミノ基またはトリアルキシル基、nは0、1または2)で表わされるアルミニウム化合物および(D)チタン含有化合物からなる触媒を用いて重合温度-20〜100℃で炭素数2〜20のオレフィン系モノマーを重合させたのち、得られたオレフィン系リビング重合体をカルボニル化剤と反応させることを特徴とする末端にカルボニル基を有するオレフィン系重合体の製法。

【請求項3】 (D)チタン含有化合物が、1個のシクロペンタジエニル骨格を有するチタン含有化合物である請求項1または2記載の製法。

【請求項4】 (A) 1個または2個のシクロペンタジエニル骨格を有するジルコニウム含有化合物および(D)チタン含有化合物のうちの少なくとも一方がアルキル基を有する請求項1、2または3記載の製法。

【請求項5】 重合温度が-30〜80℃である請求項1、2、3または4記載の製法。

【請求項6】 重合温度が-40〜60℃である請求項1、2、3または4記載の製法。

【請求項7】 一般式(I)または(II)中のPh基が、1〜5個のフッ素原子で置換されている基である請求項1、2、3、4、5または6記載の製法。

【請求項8】 一般式(I)または(II)中のPh基

が、5個のフッ素原子で置換されている基である請求項1、2、3、4、5または6記載の製法。

【請求項9】 一般式(III)中のnが0である請求項2、3、4、5、6、7または8記載の製法。

【請求項10】 一般式(III)中のnが0であり、Rが炭素数4〜8のアルキル基である請求項2、3、4、5、6、7または8記載の製法。

【請求項11】 オレフィン系モノマーが炭素数2〜20のα-オレフィンである請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9または10記載の製法。

【請求項12】 オレフィン系モノマーが炭素数2〜10のα-オレフィンである請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9または10記載の製法。

【請求項13】 オレフィン系モノマーが炭素数3〜6のα-オレフィンである請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9または10記載の製法。

【請求項14】 重合体が析出しない範囲で重合を行なう請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12または13記載の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、末端にカルボニル基を有するオレフィン系重合体の製法に関する。さらに詳しくは、分子量分布のせまい(ただし、前段階のオレフィン系リビング重合体が混合物の場合がある)で、トータル分子量分布が広くなる場合がある)末端にカルボニル基を有するオレフィン系重合体の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】オレフィンのリビング重合に関し、 $V(a c a c)_3 / R_2 A l X$ 触媒(acacはアセチルアセトナト、Rはエチル基、イソブチル基、XはCl、Brを示す)を用い、分子量分布(Mw/Mn)が1.05〜1.4のシンジオタクチックポリプロピレン(P) ($[r] \sim 0.8$)を製造した例(マクロモレキュルス(Macromolecules), 12 814 (1979)), $Me_2 Si(2-SiMe_3-4-tBu-C_6H_5)_2 Sm(THF)_2$ 触媒(Meはメチル基、tBuはt-ブチル基、THFはテトラヒドロフラン)を助触媒なしで用い、エチレンや1-ヘキセンのリビング重合体を製造した例(触媒, 37 205 (1995)), ($[2, 6-iPr_2C_6H_3]N(C_2H_5)_3 N(2, 6-iPr_2C_6H_3)TfMe_2/B(C_6F_5)_3$ 触媒(iPrはi-プロピル基、Meはメチル基)を用い、室温でMw/Mnが1.1以下の炭素数6〜10のα-オレフィンのリビング重合体を製造した例(ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ(J. Am. Chem. Soc.), 118 1008 (1996)), Niの嵩高いアリール基含有ジミン錯体

【0003】

【化1】

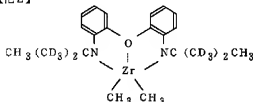
$$[(ArN=C-C=NAr)NiBr_2] / \text{メチルアルミノキサン触媒}$$


(Arは2,6-ジイソプロピルフェニル基)

【0004】を用い、0℃以下で低濃度の炭素数3～18のα-オレフィンをリビング重合させた例(ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ, 118, 11664 (1996))、Zrの3配位型ジアニミド錯体([NON]ZrMe₂錯体)/B(C₆F₅)₃触媒を用い、0℃でMw/Mnが1.1以下のアタクチックな1-ヘキセンのリビング重合体を製造した例(ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ, 119, 3830 (1997))、[NON]ZrMe₂錯体:

【0005】

【化2】



【0006】[tBuNSiMe₂F]u]TiMe₂/B(C₆F₅)₃触媒(tBuはt-ブチル基、Meはメチル基、F]uは

【0007】

【化3】



【0008】を用い、低温で[r]=0.65程度のシンジオリッチなプロピレンリビング重合体を製造した例(ポリマー・プレプリント・ジャパン (polym・Prepr., Japan.), 46, 1601 (1997))などが報告されている(たとえば高分子、47巻、2月号、74～77頁(1998年)参照)。

【0009】また、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムのビス(シクロペンタジエニル)誘導体などのメタロセン成分(第1成分)とプロトン供与性カチオンおよび遷移性非配位性アニオンを有する第2成分との反応生成物である触媒に、-5～+10℃で第1のオレフィン成分を接触させて第1のリビングポリマーを製造し、ついで第2のモノマーを逐次添加して第1のポリマーと共に重合させて分子量分布1.4～1.8のマルチブロックポリマーを製造した例が報告されている(特表平5-503546号公報)。

【0010】さらに、シクロペンタジエニルIVB族金属/アルモキサンまたは種溶性の非配位アニオンの反応生

成物である触媒を用い、-5～+10℃で1種以上のオレフィン性モノマーを重合させ、分子量分布1.35～4.1のブロックポリマーまたはテーパー状ポリマーを製造した例が報告されており、前記シクロペンタジエニルIVB族金属を形成する金属の例として、Ti、Zr、Hfなどが記載されている(特表平9-500150号公報)。

【0011】そして、プロピレン、1-ヘキセンのリビング重合が-50℃で[tBuNSiMe₂F]u]TiMe₂を触媒としておこなうことが報告されている(マクロモレキュルス, 31, 3184 (1998))。

【0012】他方、β-ジケトンバナジウムキレートおよび一般式: R₂AlX (式中、Rは炭素数1～8個の炭化水素基またはハロゲン原子を示す)のアルミニウム化合物からなる触媒の存在下、プロピレンを-78℃で重合してリビングプロピレン重合体とし、これをカルボニル化剤と反応させることにより、末端にカルボニル基を有するプロピレン重合体を製造する方法が報告されている(特開昭61-151202号公報)。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、たとえば前記[(2,6-IPr₂C₆H₃)N(CH₂)₃N(2,6-IPr₂C₆H₃)]TiMe₂/B(C₆F₅)₃触媒や前記N1の固高いアリール基含有ジイミン錯体/メチルアルミノキサン触媒を用いてリビング重合を行なう場合には、ともに触媒が複雑で製造しにくく、規制性が低いという問題がある。また、前記[tBuNSiMe₂F]u]TiMe₂/B(C₆F₅)₃触媒を用い、低温でシンジオリッチなリビング重合体を製造する場合も、立体規制性が低いシンジオリッチなポリマーしかできず、高シンジオや高アイソといった立体規制性の高いポリマー、あるいはアイソリッチなポリマーやアタクチックなポリマーを得ることができない。また、末端官能化した例がない。

【0014】また、メタロセン成分/プロトン供与性カチオンおよび遷移性非配位性アニオンを有する第2成分の反応生成物である触媒を使用する場合、およびシクロペンタジエニルIVB族金属/アルモキサンまたは種溶性の非配位アニオンの反応生成物である触媒を用いる場合、いずれも分子量分布を必ずしもせまることができなかつたり、また、必ずしも高比率リビング重合体を得ることができず、末端官能化ポリマー、ブロックポリマーなどを有する分野においては、末端官能化率やブロック化率の高いポリマーが得られるという点から、さ

らに分子量分布のせまい重合体または高度なりビング重合体が望まれている。

【0015】さらに、 $[tBuNSiMe_2F]_n$ T i Me₂触媒を用いて-50℃でリビング重合する場合、ポリマーの収量や分子量の点で充分でない。

【0016】したがって、前記従来技術によってリビング重合体を得、カルボニル化剤と反応させて末端にカルボニル基を有する重合体を得ようとする場合にも、前記問題が包含される。

【0017】本発明者らは、前記従来技術の問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、1個または2個のシクロペンタジエンル骨格を有するハフニウムまたはジルコニウム含有化合物、置換されていてもよいフェニル基を有するボラン化合物またはボレート化合物および場合により特定のアルキルアルミニウム化合物からなる触媒を用いて、低温でオレフィン系モノマーを重合させた場合、分子量分布が1.3以下のオレフィン系リビング重合体を製造し得ることを見出し、すでに出版している(特願平11-128732号)。

【0018】しかしながら、前記1個または2個のシクロペンタジエンル骨格を有するジルコニウム含有化合物を用いる場合、重合温度を必ずしも高くすることができないという問題がある。

【0019】したがって、特願平11-128732号明細書に記載の方法でオレフィン系リビング重合体を製造し、末端にカルボニル基を有する重合体を製造する場合にも、前記問題が包含される。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記1個または2個のシクロペンタジエンル骨格を有するジルコニウム含有化合物を用いてリビング重合体を製造する場合、重合温度を必ずしも高くすることができない、したがって、該リビング重合体を用いて末端官能化ポリマーを得る場合にも同じ問題が包含されるという問題を改善するためになされたものであり、(A)1個または2個のシクロペンタジエンル骨格を有するジルコニウム含有化合物、(B)(B-1)一般式(I)：



(式中、Phは置換されていてもよいフェニル基)で表わされるボラン化合物または(B-2)一般式(II)：



(式中、Phは前記と同じ、X⁺は陽イオン基)で表わされるボレート化合物および(D)チタン含有化合物からなる触媒を用いて重合温度-200〜100℃で炭素数2〜20のオレフィン系モノマーを重合させたのち、得られたオレフィン系リビング重合体をカルボニル化剤と反応させることを特徴とする末端にカルボニル基を有するオレフィン系重合体の製法(請求項1)、(A)1個または2個のシクロペンタジエンル骨格を有するジルコニウム含有化合物、(B)(B-1)一般式(I)：



(式中、Phは置換されていてもよいフェニル基)で表わされるボラン化合物または(B-2)一般式(II)：



(式中、Phは前記と同じ、X⁺は陽イオン基)で表わされるボレート化合物、(C)一般式(III)：



(式中、Rは炭素数4〜20の炭化水素基、Yはハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシロキシ基、ジ(トリアルキルシリル)アミノ基またはトリアルキルシリル基、nは0、1または2)で表わされるアルミニウム化合物および(D)チタン含有化合物からなる触媒を用いて重合温度-200〜100℃で炭素数2〜20のオレフィン系モノマーを重合させたのち、得られたオレフィン系リビング重合体をカルボニル化剤と反応させることを特徴とする末端にカルボニル基を有するオレフィン系重合体の製法(請求項2)、(D)チタン含有化合物が、1個のシクロペンタジエンル骨格を有するチタン含有化合物である請求項1または2記載の製法(請求項3)、(A)1個または2個のシクロペンタジエンル骨格を有するジルコニウム含有化合物および(D)チタン含有化合物のうちの少なくとも一方がアルキル基を有する請求項1、2または3記載の製法(請求項4)、重合温度が-300〜80℃である請求項1、2、3または4記載の製法(請求項5)、重合温度が-400〜60℃である請求項1、2、3または4記載の製法(請求項6)、一般式(I)または(II)中のPh基が、1〜5個のフッ素原子で置換されている基である請求項1、2、3、4、5または6記載の製法(請求項7)、一般式(I)または(II)中のPh基が、5個のフッ素原子で置換されている基である請求項1、2、3、4、5または6記載の製法(請求項8)、一般式(III)中のnが0である請求項2、3、4、5、6、7または8記載の製法(請求項9)、一般式(III)中のnが0であり、Rが炭素数4〜8のアルキル基である請求項2、3、4、5、6、7または8記載の製法(請求項10)、オレフィン系モノマーが炭素数2〜20のα-オレフィンである請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9または10記載の製法(請求項11)、オレフィン系モノマーが炭素数2〜10のα-オレフィンである請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9または10記載の製法(請求項12)、オレフィン系モノマーが炭素数3〜6のα-オレフィンである請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9または10記載の製法(請求項13)、および重合体が析出しない範囲で重合を行なう請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12または13記載の製法(請求項14)に関する。

【0021】なお、オレフィン系モノマーの重合には単独重合だけではなく、オレフィン系モノマー同士の共重

合も含める。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明では、(A) 1個または2個のシクロペンタジエニル骨格を有するジルコニウム含有化合物、(B) (B-1) 一般式 (I) :



(式中、Phは置換されていてもよいフェニル基)で表わされるボラン化合物または(B-2) 一般式 (II) :



(式中、Phは前記と同じ、X⁻は陰イオン基)で表わされるボレート化合物、(D) チタン含有化合物および場合により使用される(C) 一般式 (III) :



(式中、Rは炭素数4〜20の炭化水素基、Yはハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシロキシ基、ジ(トリアルキルシリル)アミノ基またはトリアルキルシリル基、nは0、1または2)で表わされるアルミニウム化合物からなる触媒を用いてオレフィン系モノマーを重合させてオレフィン系リビング重合体が製造される。

【0023】前記オレフィン系モノマーとしては、炭素数2〜20、さらには2〜10、とくには3〜6のものが使用され、α-オレフィンが好ましい。

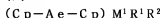
【0024】前記オレフィン系モノマーの具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4、4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、4、4-ジメチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの鎖状α-オレフィン、1, 4-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナ



一般式 (V) :



一般式 (VI) :



(式 (IV)、(V)、(VI) 中、M¹はZr原子、Cpは置換されていてもよいシクロペンタジエニル骨格、R¹、R²およびR³はそれぞれσ結合性の配位子、キレート性の配位子、Aは共有結合性の2個の基、eは1〜3の整数、R¹、R²およびR³はそれらの2つ以上が互いに結合して環を形成していてもよい、一般式 (V) および (VI) において、2つのCpは同一であってもよく、互いに異なっていてもよい)で示される化合物またはこれらの誘導体が好適に使用される。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらのうちでは、2個のシクロペンタジエニル骨格を有す

ジエン、1, 9-デカジエンなどの鎖状ジエン、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロドデセン、シクロテトラデセン、シクロエイコセン、3-メチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、ビニルシクロヘキサン、1, 2-ジヒドロジシクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、ノルボルネン、1-メチルノルボルネン、5-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、ノルボルナジエン、5, 6-ジメチルノルボルネン、5, 5, 6-トリメチルノルボルネンなどの環状オレフィンまたは環状ジエンなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。2種以上を組み合わせ用いる場合には、各モノマーはランダム重合していてもよくブロック重合していてもよい。前記モノマーのうちでは、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、シクロペンテン、ノルボルネンが工業的に入手しやすく安価である点から好ましい。α-オレフィンという点からは、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテンが好ましく、とくにプロピレン、ブテン、ヘキセンが好ましい。

【0025】前記(A)成分、(B)成分、(D)成分および場合により(C)成分からなる触媒は、比較的安全な触媒であり、炭素数2〜20のオレフィン系モノマー、とくにプロピレンのリビング重合、場合により立体規則性リビング重合の触媒となる。

【0026】前記1個または2個のシクロペンタジエニル骨格を有するジルコニウム含有化合物(A) (以下、Zr含有化合物(A)ともいう)としては、一般式 (I) V) :



る、一般式 (V)、(VI) で示される化合物が好ましい。

【0027】前記置換されていてもよいシクロペンタジエニル骨格としては、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基の他に、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、オクタヒドロフルオレニル基、置換フルオレニル基があげられる。前記置換されていてもよいシクロペンタジエニル骨格が置換基を有する場合の置換基としては、炭素数1〜20の炭化水素基、たとえばアルキル基が好ましい。

【0028】前記置換シクロペンタジエンル基としては、たとえばメチルシクロペンタジエンル基、エチルシクロペンタジエンル基、イソプロピルシクロペンタジエンル基、ジメチルシクロペンタジエンル基、トリメチルシクロペンタジエンル基、テトラメチルシクロペンタジエンル基、ペンタメチルシクロペンタジエンル基、トリメチルシリルシクロペンタジエンル基、エチルメチルシクロペンタジエンル基、テトラエチルシクロペンタジエンル基、プロピルシクロペンタジエンル基、プロピルメチルシクロペンタジエンル基、ブチルシクロペンタジエンル基、ブチルメチルシクロペンタジエンル基、 t -ブチルシクロペンタジエンル基、ヘキシルシクロペンタジエンル基、シクロヘキシルシクロペンタジエンル基、シクロヘキシルメチルシクロペンタジエンル基、ベンジルシクロペンタジエンル基、ジフェニルシクロペンタジエンル基、ペンタ（トリメチルシリル）シクロペンタジエンル基、トリメチルゲルミルシクロペンタジエンル基、トリメチルスタニルシクロペンタジエンル基、トリフルオロメチルシクロペンタジエンル基などがあげられる。

【0029】前記 α 結合性の配位子としては、水素原子；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 iso -プロピル基、 n -ブチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基、オクチル基、 2 -エチルヘキシル基、ノルボルニル基などの炭素数 $1 \sim 20$ の炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基などの炭素数 $1 \sim 20$ のアルコキシ基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基などの炭素数 $6 \sim 20$ のアリール基、アルキルアリール基もしくはアリールアルキル基；アリール基、置換アリール基；トリメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリ（ジメチルシリル）シリル基、（トリメチルシリル）メチル基などのケイ素原子を含む置換基などがあげられる。後述するアルミニウム化合物（C）を覆いない場合には、前記水素原子、炭素数 $1 \sim 20$ の炭化水素基、炭素数 $6 \sim 20$ のアリール基、アルキルアリール基もしくはアリールアルキル基、アリール基、置換アリール基、ケイ素原子を含む置換基のうちの少なくとも1つを含む必要がある。

【0030】前記キレート性の配位子としては、アセチルアセトナト基、置換アセチルアセトナト基などがあげられる。

【0031】また、一般式（VI）中のAで示される共有結合性の2個の基としては、たとえばメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、イソプロピリデン基、シクロブチリデン基、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、ジメチルシリルメチレン基、トリメチルシリルメチレン基、ジメチルスタニルメチレン基、フェニル（メチル）メチレ

ン基、フェニル（メチル）シリレン基、ジフェニルメチレン基、ジフェニルシリレン基などがあげられる。たとえば e が2の場合、2個のAにより2カ所で2つのCpが結合している。Aは同じでなくよい。

【0032】前記一般式（VI）で示される架橋ジシクロペンタジエンル化合物が、C₁対称性、C₂対称性またはC₃対称性を有する化合物の場合には、立体規則性の高いリビング重合体を得ることができる。

【0033】一般式（IV）～（VI）で表わされるZr含有化合物（A）の具体例としては、たとえば下記のものがあげられる。これらのうちでは、シクロペンタジエンル基、エチルシクロペンタジエンル基、プロピルシクロペンタジエンル基、ブチルシクロペンタジエンル基、テトラメチルシクロペンタジエンル基、ペンタメチルシクロペンタジエンル基、インデンル基、メチルインデンル基、テトラヒドリンデンル基、フルオレニル基から選ばれた2個の配位子と、塩素原子、メチル基から選ばれた2個の配位子をともに有するものが、工業的に入手しやすいという点から好ましい。

【0034】一般式（IV）で表わされる化合物としては、たとえば（シクロペンタジエンル）トリメチルジルコニウム、（シクロペンタジエンル）トリフェニルジルコニウム、（シクロペンタジエンル）トリペンジルコニウム、（シクロペンタジエンル）トリクロロジルコニウム、（シクロペンタジエンル）トリメトキシジルコニウム、（シクロペンタジエンル）ジメチル（メトキシ）ジルコニウム、シクロペンタジエンルメチルジクロロジルコニウム、（メチルシクロペンタジエンル）トリメチルジルコニウム、（メチルシクロペンタジエンル）トリフェニルジルコニウム、（メチルシクロペンタジエンル）トリペンジルコニウム、（メチルシクロペンタジエンル）トリクロロジルコニウム、（メチルシクロペンタジエンル）ジメチル（メトキシ）ジルコニウム、（ジメチルシクロペンタジエンル）トリメチルジルコニウム、（トリメチルシクロペンタジエンル）トリメチルジルコニウム、（トリメチルシリルシクロペンタジエンル）トリメチルジルコニウム、（テトラメチルシクロペンタジエンル）トリメチルジルコニウム、（ペンタメチルシクロペンタジエンル）トリメチルジルコニウム、（ペンタメチルシクロペンタジエンル）トリフェニルジルコニウム、（ペンタメチルシクロペンタジエンル）トリペンジルコニウム、（ペンタメチルシクロペンタジエンル）トリクロロジルコニウム、（ペンタメチルシクロペンタジエンル）トリメトキシジルコニウム、（ペンタメチルシクロペンタジエンル）ジメチル（メトキシ）ジルコニウム、（シクロペンタジエンル）トリエチルジルコニウム、（シクロペンタジエンル）トリプロピルジルコニウム、（シクロペンタジエンル）トリネオペンチルジルコニウム、（シクロペンタジエンル）ジメチル（ジフェニルメチル）ジルコニウム、（シクロペンタジ

ンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ビス (トリメチルゲルミルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス (トリメチルゲルミルシクロペンタジエニル) ジフェニルジルコニウム、ビス (トリメチルスタンニルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス (トリメチルスタンニルシクロペンタジエニル) ジペンジルジルコニウム、ビス (トリフルオロメチルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス (トリフルオロメチルシクロペンタジエニル) ジノルボルニルジルコニウム、ビス (インデニル) ジペンジルジルコニウム、ビス (インデニル) ジクロロジルコニウム、ビス (インデニル) ジプロモジルコニウム、ビス (テトラヒドロインデニル) ジクロロジルコニウム、ビス (フルオレニル) ジクロロジルコニウム、(プロピルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、(シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジペンジルジルコニウム、(ペンタトリメチルシリルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、(トリフルオロメチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウムなどがあげられる。

【0036】一般式 (VI) で表わされる化合物としては、たとえばエチレンビス (インデニル) ジメチルジルコニウム、エチレンビス (インデニル) ジクロロジルコニウム、エチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジメチルジルコニウム、エチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス (シクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (9-フルオレニル) ジメチルジルコニウム、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (9-フルオレニル) ジクロロジルコニウム、[フェニル (メチル) メチレン] (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (9-フルオレニル) ジメチルジルコニウム、エチレン (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、シクロヘキシリデン (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、シクロペンチリデン (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシリレン (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシリレン (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ジメチル

ルシリレンビス (インデニル) ジクロロジルコニウム、メチレンビス (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、メチレンビス (シクロペンタジエニル) ジ (トリメチルシリル) ジルコニウム、メチレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、メチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジメチルジルコニウム、エチレンビス (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、エチレンビス (シクロペンタジエニル) ジペンジルジルコニウム、エチレンビス (シクロペンタジエニル) ジヒドリドジルコニウム、エチレンビス (インデニル) ジフェニルジルコニウム、エチレンビス (インデニル) メチルクロロジルコニウム、エチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジペンジルジルコニウム、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (メチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジヒドリドジルコニウム、ジメチルシリレンビス (シクロペンタジエニル) ジネオペンチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス (シクロペンタジエニル) ジヒドリドジルコニウム、ジメチルシリレンビス (メチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス (テトラヒドロインデニル) ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジヒドリドジルコニウム、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジヒドリドジルコニウム、ジメチルシリレンビス (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジヒドリドジルコニウム、ジメチルシリレンビス (インデニル) ジメチルジルコニウム、ジフェニルシリレンビス (インデニル) ジクロロジルコニウム、フェニルメチルシリレンビス (インデニル) ジクロロジルコニウムなどがあげられる。これらの中で C₁ 対称、C₂ 対称、C₄ 対称のものからは、立体規則性リビング重合体を得ることができる。

【0037】Zr 含有化合物 (A)、後述するチタン含有化合物 (D) および場合により用いられる後述するアルミニウム化合物 (C) とともに本発明に用いられる触媒を構成する (B) 成分のうちのボラン化合物 (B-1) は、前記のごとく、一般式 (I) :

$$B(P h)_3 \quad (I)$$

(式中、Ph は置換されていてもよいフェニル基) で表わされるボラン化合物であり、ボレート化合物 (B-2) は、一般式 (II) :

$$B^-(P h)_4 X^+ \quad (II)$$

(式中、Ph は前記と同じ、X⁺ は陽イオン基) で表わされるボレート化合物である。これらは適宜混合させて用いてもよい。

【0038】一般式 (I) 中の置換されていてもよいフェニル基としては、たとえばフェニル基、フェニル基に含まれる5個の水素原子のうちの1～5個が他の基、たとえばフッ素原子、炭素数1～20のアルキル基、フッ素原子で置換された炭素数1～20のアルキル基などで置換された基、具体的には、モノフルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、フルオロメチルフェニル基、ジ (トリフルオロメチル) フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基などがあげられる。これらのうちでは、フェニル基に含まれる5個の水素原子のうちの1～5個がフッ素原子に置換された基、とくに5個の水素原子がいずれもフッ素原子に置換された基であるのが、工業的に入手しやすい点から好ましい。

【0039】一般式 (I) に含まれる3個の置換されていてもよいフェニル基は同じ基であってもよく、異なる基であってもよいが、3個の基にフッ素原子が合計3個以上、とくに15個含まれているのが、工業的に入手しやすい点から好ましい。

【0040】ボラン化合物 (B-1) の具体例としては、たとえばトリフェニルホウ素、トリス (2-フルオロフェニル) ホウ素、トリス (3-フルオロフェニル) ホウ素、トリス (4-フルオロフェニル) ホウ素、トリス (2, 3-ジフルオロフェニル) ホウ素、トリス (3, 5-ジフルオロフェニル) ホウ素、トリス (2, 3, 4, 6-テトラフルオロフェニル) ホウ素、トリス (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ホウ素、トリ (3, 5-ジ (トリフルオロメチル) フェニル) ホウ素、トリス (p-トリル) ホウ素、トリス (o-トリル) ホウ素、トリス (3, 5-ジメチルフェニル) ホウ素などがあげられる。これらのうちでは、トリス (ペンタフルオロフェニル) ホウ素が好ましい。

【0041】一般式 (II) 中の置換されていてもよいフェニル基は、一般式 (I) 中のものと同じであるので、説明は省略する。

【0042】一般式 (II) に含まれる4個の置換されていてもよいフェニル基は同じ基であってもよく、異なる基であってもよいが、4個の基にフッ素原子が合計4個以上、とくに20個含まれているのが、工業的に入手しやすい点から好ましい。

【0043】一方、一般式 (II) 中に含まれる陽イオン基であるX⁺としては、たとえばトリエチルアンモニウム、トリ (n-ブチル) アンモニウム、トリメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、メチルトリ (n-ブチル) アンモニウム、ベンジルトリ (n-ブチル) アンモニウム、ジメチルジフェニルアンモニウム、メチルトリフェニルアンモニウム、トリメチルアニリニウ

ム、メチルピリジニウム、ベンジルピリジニウム、メチル (2-シアノピリジニウム)、トリメチルスルホニウム、ベンジルジメチルスルホニウム、トリフェニルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、メチルジフェニルアンモニウム、アニリニウム、メチルアニリニウム、ジメチルアニリニウム、ジメチル (m-ニトロアニリニウム)、ジメチル (p-プロモアニリニウム)、ピリジニウム、p-シアノピリジニウム、N-メチルピリジニウム、N-ベンジルピリジニウム、o-シアノ-N-メチルピリジニウム、p-シアノ-N-メチルピリジニウム、p-シアノ-N-ベンジルピリジニウム、テトラフェニルホスホニウム、トリフェニルホスホニウム、トリルなどがあげられる。

【0044】一般式 (II) で表わされるボレート化合物 (B-2) の具体例としては、たとえばテトラフェニルボレートトリエチルアンモニウム、テトラフェニルボレートトリ (n-ブチル) アンモニウム、テトラフェニルボレートトリメチルアンモニウム、テトラフェニルボレートテトラエチルアンモニウム、テトラフェニルボレートメチルトリ (n-ブチル) アンモニウム、テトラフェニルボレートベンジルトリ (n-ブチル) アンモニウム、テトラフェニルボレートジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニルボレートメチルトリフェニルアンモニウム、テトラフェニルボレートトリメチルアニリニウム、テトラフェニルボレートメチルピリジニウム、テトラフェニルボレートベンジルピリジニウム、テトラフェニルボレートメチル (2-シアノピリジニウム)、テトラフェニルボレートトリメチルスルホニウム、テトラフェニルボレートベンジルジメチルスルホニウム、テトラフェニルボレートトリルなどのテトラフェニルボレートイオンを有する化合物、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートトリエチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートトリ (n-ブチル) アンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートトリフェニルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートテトラブチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (メチルトリ (n-ブチル) アンモニウム)、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (ベンジルトリ (n-ブチル) アンモニウム)、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートメチルジフェニルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートメチルトリフェニルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートジメチルジフェニルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートトリフェニルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートトリメチルアニリニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートジメチルアニリニウム、テトラキス (ペンタフルオロ

フェニル) ポレートトリメチルアニリニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレートジメチル (m-ニトロアニリニウム)、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレートジメチル (p-プロモアニリニウム)、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレートビリジニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート (p-シアノビリジニウム)、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート (N-メチルビリジニウム)、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート (N-ベンジルビリジニウム)、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート (o-シアノ-N-メチルビリジニウム)、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート (p-シアノ-N-ベンジルビリジニウム)、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレートトリメチルスルホニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレートベンジルジメチルスルホニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレートテトラフェニルホスホニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレートトリチル、テトラキス (3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル) ポレートジメチルアニリニウムなどのテトラキス (フッ素原子含有フェニル) ポレートイオンを有する化合物などがあげられる。これらのうちでは、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレートトリチルが好ましい。

【0045】Zr含有化合物(A)、一般式(I)または(II)で表わされるホウ素含有化合物(B)およびチタン含有化合物(D)とともに、場合により本発明に用いられる触媒を構成するアルミニウム化合物(C)は、

前述のごとく、一般式(III)：

A1R_{3-n}Y_n (III)

(式中、Rは炭素数4〜20の炭化水素基、Yはハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシロキシ基、ジ(トリアルキルシリル)アミノ基またはトリアルキルシリル基など、nは0、1または2)で表わされるアルミニウム化合物である。アルミニウム化合物(C)は、いわゆるスカベンジャー(不純物捕獲剤)であり、系に不純物が含まれない場合には用いなくてもよいが、通常、用いることにより、用いない場合と比較して安定にリビング重合体を得ることができる。

【0046】一般式(III)に含まれるRである炭素数4〜20の炭化水素基の具体例としては、たとえばn-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、インヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、フェニル基などがあげられる。これらのうちでは炭素数4〜8のアルキル基が工業的に入手しやすいという点から好ましい。

【0047】一般式(III)に含まれるRの数は1〜3

個であり、炭素数4〜20の場合には、連鎖移動をうけにくく、リビング重合体が得られやすくなる。また、Rの数が3個、すなわちnの数が0であるのが連鎖移動をうけにくく、リビング重合体が得られやすくなるという点から好ましく、さらに3個のRが炭素数4〜8のアルキル基であるのが好ましい。一般式(III)に含まれるRの数が2個以上の場合、それらは同じ基であってもよく、異なる基であってもよい。

【0048】なお、Yの数は0〜2個であり、Yの具体例としては、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基などの炭素数1〜20のアルコキシ基、トリアルキルシロキシ基(アルキル基の炭素数1〜20)、ジ(トリアルキルシリル)アミノ基(アルキル基の炭素数1〜20)、トリアルキルシリル基(アルキル基の炭素数1〜20)などがあげられる。一般式(III)に含まれるYの数が2個の場合、それらは同じ基であってもよく、異なる基であってもよい。

【0049】アルミニウム化合物(C)の具体例としては、たとえばトリ(n-ブチル)アルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリ(t-ブチル)アルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリイソペンチルアルミニウム、トリネオペンチルアルミニウム、トリ(4-メチルペンチル)アルミニウム、トリ(3-メチルペンチル)アルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリイソヘキシルアルミニウム、トリ(n-オクチル)アルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリシクロペンチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリ環状アルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリp-トリルアルミニウム、トリm-トリルアルミニウム、トリp-エチルフェニルアルミニウム、トリベンジルアルミニウムなどのトリ芳香族アルミニウム；ジ(n-ブチル)アルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジ(t-ブチル)アルミニウムクロリド、ジオクチルアルミニウムアイソオクaidなどのジアルキルアルミニウムハライド；ジイソブチルアルミニウムメトキシド、ジイソブチルアルミニウムエトキシド、ジオクチルアルミニウムメトキシド、ジオクチルアルミニウムエトキシド、ジn-ブチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；n-ブチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、オクチルアルミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウムジハライド；n-ブチルアルミニウムセスキクロライドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；ジイソブチルアルミニウムトリメチルシリルオキシド((i s o-Bu)₂AlOSiMe₃)、ジイソブチルアルミニウムトリエチルシリルオキシド((i s

o-Bu) $_{2}$ AlOSiEt $_{3}$), ジソブチルアルミニウムジ(トリメチルシリル)アミン((iso-Bu) $_{2}$ AlN(SiMe $_{3}$) $_{2}$), ジソブチルトリメチルシリルアルミニウム((iso-Bu) $_{2}$ AlSiMe $_{3}$)などがあげられる。これらのうちではトリオクチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが工業的に入手しやすく安価である点から好ましい。

【0050】Zr含有化合物(A)、一般式(I)または(II)で表わされるホウ素含有化合物(B)および場合により用いられるアルミニウム化合物(C)とともに本発明に用いられる触媒を構成するチタン含有化合物(D)は、リビング重合温度を高くするために使用される。

【0051】チタン含有化合物(D)は、チタン原子に、シクロペンタジエニル骨格、酸素原子、酸素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アリール基、置換アリール基、トリアルキルシリル基などのケイ素原子を含む置換基、ゲルマニウム原子を含む置換基、リン原子を含む置換基、アルコキシ基、アリールオキシ基、チオール基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アセチルアセトナト基、置換アセチルアセトナト基、アリールオキシ基、置換スルホナト基などの基の1種以上が結合した化合物である。これらの基は互いに架橋してもよい。とくに、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アセチルアセトナト基、置換アセチルアセトナト基が結合した化合物が、工業的に入手しやすいという点から好ましい。

【0052】チタン含有化合物(D)が1個のシクロペンタジエニル骨格を有するチタン含有化合物の場合、収量が高く、分子量が大きくなる傾向があるという点から好ましい。

【0053】チタン含有化合物(D)のうちのシクロペンタジエニル骨格を含有しないものゝ具体例としては、たとえばテトラメチルチタニウム、テトラネオペンチルチタニウム、テトラノルボルニルチタニウム、ジノルボルニルジメチルチタニウム、テトラペンシルチタニウム、トリペンシルヒドリドチタニウム、テトラメトキシチタニウム、テトラエトキシチタニウム、テトラブトキシチタニウム、テトラクロロチタニウム、テトラプロモチタニウム、フタキシトリクロロチタニウム、ジメトキシジ(ペンズヒドリル)チタニウム、フタキシトリス((トリメチルシリル)メチル)チタニウム、ジフェノキシジ(トリメチルシリル)チタニウム、(トリ- ϵ -ブチルシロキシ)トリメチルチタニウム、ビス(2, 5-ジ- ϵ -ブチルフェノキシ)ジメチルチタニウム、ビス(2, 5-ジ- ϵ -ブチルフェノキシ)ジクロロチタニウム、ビス(2, 6-ジイソプロピル-4-メチルフェノキシ)ジペンシルチタニウム、ビス(2, 4, 6-トリメチルフェノキシ)ジペンシルチタニウム、チタ

ニウムビス(アセチルアセトナト)、チタニウムテトラ(アセチルアセトナト)、2, 2'- ϵ -チオビス(4-メチル-6- ϵ -ブチルフェニル)ジメトキシシチタニウム、2, 2'- ϵ -チオビス(4-メチル-6- ϵ -ブチルフェニル)ジイソプロポキシチタニウム、テトラキス(ジメチルアミノ)チタニウム、テトラキス(ジエチルアミノ)チタニウム、(Me $_{2}$ N) $_{4}$ TiCl $_{2}$ などがあげられる。また、シクロペンタジエニル骨格を有するチタン含有化合物の具体例としては、一般式(IV)、

(V)、(VI)の具体例中のZrをTiにかえたものの他に、ビスシクロペンタジエニルクロロチタニウム、ビスシクロペンタジエニルメチルチタニウム、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルメチルチタニウムなどの3個のチタン化合物、あるいは1個のシクロペンタジエニル骨格を有しつつ架橋しているチタン化合物、たとえば(ジメチルシリル)テトラメチルシクロペンタジエニル- ϵ -ブチルアミドジメチルチタニウム、(ジメチルシリル)テトラメチルシクロペンタジエニル- ϵ -ブチルアミドジエチルチタニウム、(ジメチルシリル)- ϵ -ブチルシクロペンタジエニル- ϵ -ブチルアミドジヒドリドチタニウム、(ジメチルシリル)- ϵ -ブチルシクロペンタジエニル- ϵ -ブチルアミドジメチルシクロペンタジエニル- ϵ -ブチルアミドジメチルチタニウム、(ジメチルシリル)トリメチルシリルシクロペンタジエニル- ϵ -ブチルアミドジヒドリドチタニウム、(ジメチルシリル)テトラメチルシクロペンタジエニルアミドジヒドリドチタニウム、(メチルフェニルシリル)テトラメチルシクロペンタジエニル- ϵ -ブチルアミドジヒドリドチタニウム、(メチルフェニルシリル)テトラメチルシクロペンタジエニル- ϵ -ブチルアミドジメチルチタニウム、(ジメチルシリル)フルオレニルシクロヘキシルアミドジメチルチタニウム、(ジフェニルシリル)インデニル- ϵ -ブチルホスフィドジヒドリドチタニウム、(メチルフェニルシリル)テトラメチルシクロペンタジエニル- ϵ -ブチルアミドジメチルチタニウム、(ジメチルシリル)テトラメチルシクロペンタジエニル-p-n- ϵ -ブチルフェニルアミドジヒドリドチタニウム、(ジメチルシリル)テトラメチルシクロペンタジエニル-p-n- ϵ -ブチルフェニルアミドジ(トリメチルシリル)チタニウム、(エチレン)テトラメチルシクロペンタジエニル- ϵ -ブチルアミドジクロロチタニウム、(エチレン)テトラメチルシクロペンタジエニル- ϵ -ブチルアミドジメチルチタニウム、(エチレン)テトラメチルシクロペンタジエニル- ϵ -ブチルアミドジ(メチルペンシル)チタニウム、(エチレン)テトラメチルシクロペンタジエニルメチルアミドジクロロチタニウム、(エチレン)テトラメチルシクロペンタジエニルメチルアミドジメチルチタニウム、(エチレン)メチルアミドジネオペンチルチタニウム、(エチレン)

テトラメチルシクロペンタジエニルメチルアミドジ(ペン
ズヒドリル)チタニウム、(メチレン)テトラメチル
シクロペンタジエニルエチルアミドジクロチタニウ
ム、(メチレン)テトラメチルシクロペンタジエニルエ
チルアミドジフェニルチタニウム、(ジペンジルシリ
ル)テトラメチルシクロペンタジエニル- ϵ -ブチルア
ミドジペンジルチタニウム、(ジメチルシリル)テトラ
メチルシクロペンタジエニルペンジルアミドジクロチ
タニウム、(ジメチルシリル)テトラメチルシクロペン
タジエニルペンジルアミドジ(トリメチルシリル)チタ
ニウム、(ジメチルシリル)テトラメチルシクロペンタ
ジエニルフェニルホスフィドジペンジルチタニウム、
[t-BuNSiMe₂F]u、TiMe₃などがあげられ
る。これらのうちでは、シクロペンタジエニル基、エチ
ルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジ
エニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、テトラメチル
シクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジ
エニル基、インデニル基、メチルインデニル基、テトラ
ヒドロインデニル基、フルオレニル基から選ばれた1個
の配位子と、塩素原子、メチル基から選ばれた2〜3個
の配位子をともに有するものが、工業的に入手しやすい
という点から好ましい。

【0054】本発明に用いられるZr含有化合物(A)
(以下、化合物(A)ともいう)、Hf含有化合物
(B)(以下、化合物(B)ともいう)、チタン含有化
合物(D)(以下、化合物(D)ともいう)および場合
により使用されるアルミニウム化合物(C)(以下、化
合物(C)ともいう)からなる触媒は、化合物(A)、
化合物(B)、化合物(D)および場合により化合物
(C)を所定の割合で混合し、反応させることにより得
ることができる。

【0055】このとき使用する化合物(A)および化
合物(D)のうちの少なくとも一方がアルキル基(好まし
くはメチル基)を含有する化合物であるのが、リビング
重合体が得られやすくなるという点から好ましい。

【0056】得られた触媒はそのまま使用してもよく、
分離、洗浄して使用してもよい。重合系内で触媒を製造
し、そのまま使用するのが簡便である点から好ましい。

【0057】前記触媒を製造する際の化合物(A)と化
合物(B)の使用割合としては、化合物(A)/化合物
(B)がモル比で1/0.1〜1/100、さらには1
/1〜1/5であるのが、量均とする触媒が効率よく得
られる点から好ましい。前記割合が大きすぎると、触媒
の生成率が低くなる傾向が生じ、逆に小さすぎると必要
量の化合物(B)を使用することになり、不経済とな
る。

【0058】また、化合物(A)と化合物(C)の使用
割合としては、化合物(A)/化合物(C)がモル比で
1/0〜1/1000、さらには1/10〜1/500
であるのが系に不純物が存在する場合に捕捉されやす

なる点から好ましい。化合物(A)に対する化合物
(C)の割合が少なすぎると、系に不純物が存在する場
合には捕捉されにくくなり、多くなりすぎると、化合物
(C)由来物を重合体から除去しにくくなる。

【0059】さらに、化合物(A)と化合物(D)の使
用割合としては、化合物(A)/化合物(D)がモル比
で1/0.5〜1/1.5、さらには1/0.75〜1
/1.25であるのが、(A)と(D)と(B)が1
:1:1で相互作用しやすくなり、リビング重合しやす
くなるという点から好ましい。化合物(A)に対する化
合物(D)の割合が少なすぎても多すぎても、(A)と
(D)と(B)が1:1:1で相互作用しにくくなる。

【0060】化合物(A)、化合物(B)、化合物
(D)および場合により化合物(C)を混合し、反応さ
せる際の条件としては、-100℃〜室温、さらには-1
00〜-20℃、不活性気体雰囲気下、後述する重合
溶媒などの溶媒中で反応させることにより行なうのが、
反応プロセスから重合プロセスに移行しやすい点から好
ましい。

【0061】本発明に用いられる好ましい触媒の具体例
としては、たとえば後述する実施例に記載の触媒などが
あげられる。

【0062】このようにして調製された触媒の存在下、
-20〜100℃、さらには-30〜80℃、こと
には-40〜-60℃、とくには-40℃以下-60℃
をこえる温度でオレフィン系モノマーを重合させること
により、分子量分布(Mw/Mn)が1〜1.3、さら
には1〜1.2のオレフィン系リビング重合体(リビング
重合体が混合物の場合があるので、トータル分子量
は1.3をこえる場合がある)を製造することができ
る。前記温度が高すぎると、連鎖移動反応が無視できな
くなり、リビング重合体が得られにくくなる。前記温度
が低すぎると、リビング重合速度が遅くなる。

【0063】前記触媒の使用量としては、オレフィン系
モノマー/触媒(化合物(B)の量になる)がモル比で
10〜10⁴、さらには100〜10⁷、とくには100
0〜10⁵とするのが好ましい。前記モル比率が小さ
すぎると、分子量の小さい重合体しか得られなくなり、大
きすぎると、モノマーに対するポリマーの収率が低くな
る傾向が生ずる。

【0064】前記触媒は重合溶媒を用いる場合、重合溶
媒に予め加えておいてもよく、重合系内にあとから加え
てもよい。

【0065】前記重合溶媒としては、たとえばベンゼ
ン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族
炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシ
クロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ペンタン、ヘキサ
ン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；クロロ
ホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素など
を用いることができる。これらの溶媒は単独で用いても

よく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、 α -オレフィンなどのモノマー、2置換オレフィン、3置換オレフィン、4置換オレフィンなどを溶媒として用いてもよい。

【0066】他の重合条件には、とくに限定はなく、当業者であれば適宜好ましい条件を選択することができるが、重合時間は通常10分～100時間、反応圧力は常圧～100 kg/cm² Gである。

【0067】このようにして、GPCによる数平均分子量100～2000000、さらには500～2000000、ことには1000～1000000、とくには2000～500000、分子量分布1.3以下、さらには1.2以下のオレフィン系リビング重合体（リビング重合体が混合物の場合があるので、トータルの分子量分布は1.3をこえる場合がある）が製造される。なお、前記数平均分子量および分子量分布は、リビング重合体を後処理して重合触媒をはずしたものの値である。

【0068】なお、重合中に重合体が析出しない場合の分子量は500～2000000、さらには1000～1000000、ことには2000～500000が好ましく、通常はこの条件になるが、エチレンやプロピレン（立位規則性重合時）や環状オレフィンなどの単独重合では、重合体が結晶化しやすい場合があり、そのような場合には重合中に重合体が析出し、分子量分布が広がり、収量や分子量が時間に対して直線的に増加しにくくなる傾向がある。重合中に重合体が析出しやすい場合、重合体を析出しにくく、分子量分布を狭く、収量や分子量を時間に対して直線的に増加し易くする分子量としては、3000以下、好ましくは2000以下、さらには好ましくは1000以下、最も好ましくは500以下である。重合体であるため、分子量は通常100以上である。重合中に結晶化や析出をしにくくするために、これらのモノマーを共重合させることも好ましい。

【0069】製造されたリビング重合体の評価は、一般に時間の増加に伴い、重合体収量・数平均分子量（M_n）が比例的に増加し、しかも分子量分布が広がらないことなどに基き行なわれる。なお、リビング重合体の混合物が得られる場合、重合中に重合体が析出する場合などには、前記評価にあてはまらないことがある。この場合には、たとえば得られた二峰性のGPC曲線を2つのガウス曲線により近似し、ピークを分離するなどの方法で評価すればよい。

【0070】前記リビング重合体は、一酸化炭素などの適当な反応性を有するカルボニル化剤と反応させることにより、分子末端にZr含有基をもたない末端にカルボニル基を有する重合体にすることができる。また、適当な異種モノマーと接触させて多段階重合を行なうことにより、高収率でブロックコポリマーに変換したのち、さらにカルボニル化剤と反応させることにより、末端にカ

ルボニル基を有する重合体にすることができる。

【0071】前記リビング重合体は、分子量分布がせまく、単分散に近いポリマーであり（ただし、リビング重合体の混合物になる場合があり、この場合にはトータルの分子量分布がたとえば1.51というように大きくなることもあるが、個々のリビング重合体に分離すれば参考例1のように分子量分布は1.3以下、さらには1.2以下の単分散に近いポリマーになると考えられる。また、重合中に重合体が析出して分子量分布が広がる場合があるが、この場合もリビング重合体が得られる）、ほとんどすべての分子の末端には触媒が結合しているため、カルボニル化剤との反応により、ほとんどすべてのポリマー鎖の末端にカルボニル基を導入することができる。

【0072】前記リビング重合体のカルボニル化は、該重合体にカルボニル化剤を接触させることにより、リビング重合は停止し、それと同時にカルボニル化が進行して、ポリマー鎖の末端にカルボニル基が導入されて造成される。なお、得られたカルボニル末端を有するポリマーの分子量分布が広がる場合があるが、これは、リビング重合の停止、すなわちカルボニル化の進行が一斉におこなないためなどの理由による。

【0073】用いられるカルボニル化剤としては、一酸化炭素、二酸化炭素などがあげられる。これらはこれらのみで用いてもよく、不活性の気体または液体の媒体で希釈して用いてもよい。

【0074】反応は、常圧～加圧下、室温～100℃、さらには-20～100℃、とくには-30～80℃の温度で、5分間～50時間行なわれるのが好ましい。

【0075】なお、前記カルボニル化とは、分子内にC=O結合を導入することを意味する。

【0076】カルボニル化反応が完了した末端にカルボニル基を有するオレフィン系重合体は、反応系にメタノール、エタノールなどのアルコールを加えることにより、析出・回収される。なお、塩酸などの酸をともに加えてもよい。

【0077】このようにして、ほとんどすべてのポリマー鎖の末端にカルボニル基が導入された、数平均分子量が100～2000000、さらには500～2000000、ことには1000～1000000、とくには2000～500000で、分子量分布が2以下、さらには1.5以下、ことには1.3以下、とくには1.2以下の単分散に近いオレフィン系重合体を製造することができる。

【0078】

【実施例】つぎに、本発明の製法を参考例、比較参考例および実施例に基づいてより具体的に示すが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0079】参考例1～3

充分乾燥させた100mlのオートクレーブに、乾燥トルエン9ml、共溶媒として乾燥2-メチル-1-ペンテン7ml、トリ(n-オクチル)アルミニウム0.8mmolを添加し、-50℃に冷却した。[tBuNSiMe₂Flu]TiMe₂ 0.04mmol、トリ(s-ペンタフルオロフェニル)ホウ素0.04mmol、ビスクロペンタジエニルジルコニウムヒドライドクロライド0.04mmol、プロピレン83mmolを加え、参考例1の場合は2時間、参考例2の場合は4時間、参考例3の場合は9時間重合させた。重合後、塩酸性メタノール1000mlに注いで重合を停止させ、析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

【0080】ポリマーの収量は、参考例1の場合は13.3mg、参考例2の場合は21.6mg、参考例3の場合は90.4mgであった。

【0081】GPC曲線は単峰性を示し、ピークを分離したところ、数平均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)は、参考例1の場合は5900/1300、1.12/1.14、参考例2の場合は9700/2200、1.14/1.07、参考例3の場合は19800/3900、1.25/1.09であった。

【0082】¹³C-NMRによると、参考例3のポリマーは、m/r=0.38/0.62のダイアドを有するポリマーであった。後述する比較参考例1のジルコニウム由来のポリマーは、m/r=0.62/0.38のダイアドを有し、後述する比較参考例3のチタン由来のポリマーは、m/r=0.24/0.76のダイアドを有していることから、参考例3のポリマーは、ジルコニウム由来のポリマー37%と、チタン由来のポリマー63%の混合物であると計算された。

【0083】また、参考例1~3、後述する比較参考例1~3のMnの比較から、ジルコニウム由来のポリマーは高分子量側のポリマーであり、チタン由来のポリマーは低分子量側のポリマーであることもわかった。

【0084】時間に対して数平均分子量、収量をプロットしたところ(圖1)、いずれの場合も数平均分子量、収量とともに、時間に対して直線的に増大していることから、いずれのポリマーもリビングポリマーであることがわかった。

【0085】比較参考例1~2

充分乾燥させた100mlのオートクレーブに、乾燥トルエン9ml、共溶媒として乾燥2-メチル-1-ペンテン7ml、トリ(n-オクチル)アルミニウム0.8mmolを添加し、-50℃に冷却した。トリ(s-ペンタフルオロフェニル)ホウ素0.04mmol、ビスクロペンタジエニルジルコニウムヒドライドクロライド0.04mmol、プロピレン83mmolを加え、比較参考例1の場合は4時間、比較参考例2の場合は8時間重合させた。重合後、塩酸性メタノール1000mlに注いで重合を停止させ、析出物を濾別、真空乾燥して、ポ

リマーを得た。

【0086】ポリマーの収量は、比較参考例1の場合は1270mg、比較参考例2の場合は2500mgであった。

【0087】GPCによると、数平均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)は、比較参考例1の場合は24800、1.73、比較参考例2の場合は24000、2.0であった。

【0088】¹³C-NMRによると、アイソリッチのポリマー(比較参考例1:m/r=0.62/0.38)であった。

【0089】比較参考例3

充分乾燥させた100mlのオートクレーブに、乾燥トルエン9ml、共溶媒として乾燥2-メチル-1-ペンテン7ml、トリ(n-オクチル)アルミニウム0.8mmolを添加し、-50℃に冷却した。[tBuNSiMe₂Flu]TiMe₂ 0.04mmol、トリ(s-ペンタフルオロフェニル)ホウ素0.04mmol、プロピレン83mmolを加え、4時間重合させた。重合後、塩酸性メタノール1000mlに注いで重合を停止させ、析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

【0090】ポリマーの収量は、14.3mgであった。

【0091】GPCによると、数平均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)は、2200、1.15であった。この条件では、リビングポリマーが生成することが既に報告されている。

【0092】¹³C-NMRによると、シンジオリッチのポリマー(m/r=0.24/0.76)であった。

【0093】参考例4~5

充分乾燥させた100mlのオートクレーブに、乾燥トルエン9ml、共溶媒として乾燥2-メチル-1-ペンテン7ml、トリ(n-オクチル)アルミニウム0.8mmolを添加し、-50℃に冷却した。[tBuNSiMe₂Flu]TiMe₂ 0.04mmol、トリ(s-ペンタフルオロフェニル)ホウ素0.04mmol、ビスクロペンタジエニルジルコニウムヒドライドクロライド0.04mmol、プロピレン83mmolを加え、参考例4の場合は4時間、参考例5の場合は12時間重合させた。重合後、塩酸性メタノール1000mlに注いで重合を停止させ、析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

【0094】ポリマーの収量は、参考例4の場合は62.3mg、参考例5の場合は187mgであった。

【0095】GPC曲線は単峰性を示し、数平均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)は、参考例4の場合は2600、1.28、参考例5の場合は9900、1.30であった。

【0096】¹³C-NMRによると、参考例4のポリマ

一は、 $m/r = 0.555/0.445$ のダイアドを有するポリマーであった。同様に、参考例4のポリマーは、ジルコニウム由来のポリマー83%とチタン由来のポリマー27%の混合物であると計算された。

【0097】時間に対して数平均分子量、収量をプロットしたところ(■2)、数平均分子量、収量ともに時間に対して直線的に増大していることから、これらのポリマーは、リビングポリマーであることがわかった。

【0098】比較参考例4〜5

充分乾燥させた100mlのオートクレーブに、乾燥トルエン9ml、共溶媒として乾燥2-メチル-1-ペンテン7ml、トリ(n-オクチル)アルミニウム0.8mmolを添加し、-50℃に冷却した。トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素0.04mmol、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジメチル0.04mmol、プロピレン83mmolを加え、比較参考例4の場合は4時間、比較参考例5の場合は8時間重合させた。重合後、塩酸性メタノール1000mlに注いで重合を停止させ、析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

【0099】ポリマーの収量は、比較参考例4の場合は3290mg、比較参考例5の場合は3300mgであった。

【0100】GPCによると、数平均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)は、比較参考例4の場合は2800、1.87、比較参考例5の場合は2800、2.0であった。

【0101】参考例6〜7

ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライドをビスシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルにかえたほかは、参考例4、5と同様にしてポリマーを得た。

【0102】それぞれの重合時間は4時間および7.5時間、収量は193mgおよび434mg、Mnは12900および20900、Mw/Mnは1.51および1.41であった。

【0103】¹³C-NMRによると、参考例6のポリマーは、 $m/r = 0.58/0.42$ のダイアドを有するポリマーであった。同様に、参考例6のポリマーは、ジルコニウム由来のポリマー90%とチタン由来のポリマー10%の混合物であると計算された。

【0104】時間に対して数平均分子量、収量をプロットしたところ(■3)、数平均分子量、収量ともに時間に対して直線的に増大していることから、これらのポリマーは、リビングポリマーであることがわかった。

【0105】比較参考例6〜7ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライドをビスシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルにかえたほかは、比較参考例4、5と同様にしてポリマーを得た。

【0106】それぞれの重合時間は4時間および8時間、収量は273mgおよび422mg、Mnは112

00および12500、Mw/Mnは1.55および1.69であった。

【0107】参考例8〜10

充分乾燥させた100mlのオートクレーブに、乾燥トルエン9ml、共溶媒として乾燥2-メチル-1-ペンテン7ml、トリ(n-オクチル)アルミニウム0.8mmolを添加し、-50℃に冷却した。ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド0.04mmol、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素0.04mmol、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジメチル0.04mmol、プロピレン83mmolを加え、参考例8の場合は7時間、参考例9の場合は15時間、参考例10の場合は26時間重合させた。重合後、塩酸性メタノール1000mlに注いで重合を停止させ、析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

【0108】ポリマーの収量は、参考例8の場合は95.4mg、参考例9の場合は273mg、参考例10の場合は526mgであった。

【0109】GPCによると、数平均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)は、参考例8の場合は3700、1.29、参考例9の場合は8400、1.38、参考例10の場合は17600、1.41であった。

【0110】時間に対して数平均分子量、収量をプロットしたところ(■4)、数平均分子量、収量ともに時間に対して直線的に増大していることから、これらのポリマーは、リビングポリマーであることがわかった。

【0111】なお、分子量分布は、比較参考例6、7、8、9よりは狭く、1.3よりは若干広い。これは、参考例1〜7と同様、リビングポリマーの混合物であるためと推定される。

【0112】比較参考例8〜9

充分乾燥させた100mlのオートクレーブに、乾燥トルエン9ml、共溶媒として乾燥2-メチル-1-ペンテン7ml、トリ(n-オクチル)アルミニウム0.8mmolを添加し、-50℃に冷却した。ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド0.04mmol、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素0.04mmol、プロピレン83mmolを加え、比較参考例8の場合は6時間、比較参考例9の場合は14時間重合させた。重合後、塩酸性メタノール1000mlに注いで重合を停止させ、析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

【0113】ポリマーの収量は、比較参考例8の場合は36.1mg、比較参考例9の場合は70.0mgであった。

【0114】GPCによると、数平均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)は、比較参考例8の場合は3400、1.54、比較参考例9の場合は3400、2.04であった。

【0115】参考例11～13

充分乾燥させた100mlのオートクレーブに、乾燥トルエン9ml、共溶媒として乾燥2-メチル-1-ペンテン7ml、トリ(n-オクチル)アルミニウム0.8mmolを添加し、-50℃に冷却した。ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル0.04mmol、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素0.04mmol、[(Ph₂C)CpFlu]ZrCl₂0.04mmol、プロピレン83mmolを加え、参考例11の場合は6時間、参考例12の場合は12時間、参考例13の場合は18時間重合させた。重合後、塩酸性メタノール1000mlに注いで重合を停止させ、析出物を濾別、さらに、トルエン不溶分を分別、真空乾燥して、ポリマーを得た。トルエン不溶分であることから、本ポリマーは、[(Ph₂C)CpFlu]ZrCl₂由来の高結晶性ポリマーと考えられる。

【0116】ポリマーの収量は、参考例11の場合は5.3mg、参考例12の場合は8.0mg、参考例13の場合は11.1mgであった。

【0117】GPCによると、数平均分子量(M_n)、分子量分布(M_w/M_n)は、参考例11の場合は9800、1.37、参考例12の場合は14000、1.53、参考例13の場合は17100、1.58であった。分子量分布が広いのは、高結晶性ポリマーが重合中に析出し、系が不均一になるためであると考えられる。

【0118】時間に対して数平均分子量、収量をプロットしたところ(■5)、数平均分子量、収量ともに時間に対して増大していることから、ジルコニウム由来のポリマーは、リビングポリマーであることがわかった。増大が直線的でないのは、高結晶性ポリマーが重合中に析出し、系が不均一になるためであると考えられる。

【0119】実施例1

充分乾燥させた100mlのオートクレーブに、乾燥トルエン14.4ml、トリ(n-オクチル)アルミニウム0.8mmolを添加し、-50℃に冷却した。ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド0.04mmol、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素0.04mmol、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジメチル0.04mmol、プロピレン83mmolを加え、5時間重合させた。5時間後に、一酸化炭素をオートクレーブに供給して30気圧に加圧するとともに、-78℃で4時間反応を行なった。反応終了後、一酸化炭素ガスをバージし、塩酸性メタノール1000mlに注いで重合を停止させ、析出物をメタノールで洗浄、濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。ポリマーの収量(Yield)は、28.8mgであった。

【0120】高圧GPCによると、PP換算の数平均分子量(M_{npp})、分子量分布(M_w/M_n)は、2560、1.25であった。得られたポリマーのIRスペクトルを測定したところ、カルボニル基に起因する173

4cm⁻¹の吸収スペクトルが観察され、ポリマー中にカルボニル基が導入されていることが認められた。なお、¹H-NMRによると、9.6～9.7ppm付近にアルデヒド基に由来するシグナルが検出され、ポリマー末端にアルデヒド基が存在することが示された。また、ポリマー鎖1分子あたりに、何分子のカルボニル基が導入されているかを、式：

$$[CO] = (41/440) \cdot (A_{C=O} / A_{1400}) \cdot (M_{npp} / 42)$$

(式中、41はポリプロピレンに起因する1460cm⁻¹のモル吸光係数、440はカルボニル基に起因するモル吸光係数、A_{C=O}はカルボニル基の吸収強度、A₁₄₀₀は1460cm⁻¹の吸収強度、M_{npp}はPP換算の数平均分子量、42はプロピレンの分子量を示す)により計算したところ、[CO]の値は1.40となり、ポリマー鎖1分子あたり、約1分子のカルボニル基が含まれることがわかった。

【0121】実施例2

充分乾燥させた100mlのオートクレーブに、乾燥トルエン9ml、共溶媒として乾燥2-メチル-1-ペンテン7ml、トリ(n-オクチル)アルミニウム0.8mmolを添加し、-50℃に冷却した。ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル0.04mmol、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素0.04mmol、[(Ph₂C)CpFlu]ZrCl₂0.04mmol、プロピレン83mmolを加え、6時間重合させた。6時間後に、一酸化炭素をオートクレーブに供給して30気圧に加圧するとともに、-78℃で4時間反応を行なった。反応終了後、一酸化炭素ガスをバージし、塩酸性メタノール1000mlに注いで重合を停止させ、析出物をメタノールで洗浄、濾別、さらに、トルエン不溶分を分別、再度メタノールで洗浄、真空乾燥して、ポリマーを得た。ポリマーの収量(Yield)は、3.3mgであった。得られたポリマーは、[(Ph₂C)CpFlu]ZrCl₂由来の高結晶性ポリマーであった。

【0122】高圧GPCによると、PP換算の数平均分子量(M_{npp})、分子量分布(M_w/M_n)は、8600、1.49であった。得られたポリマーのIRスペクトルを測定したところ、カルボニル基に起因する1731cm⁻¹の吸収スペクトルが観察され、ポリマー中にカルボニル基が導入されていることが認められた。また、ポリマー鎖1分子あたりに、何分子のカルボニル基が導入されているかを、実施例1と同様にして計算したところ、[CO]の値は1.04であり、ポリマー鎖1分子あたり約1分子のカルボニル基が含まれることがわかった。

【0123】

【発明の効果】本発明によれば、化合物(A)、化合物(B)、化合物(D)および場合により使用される化

物(C)からなる無煤を用いることにより、従来より高濃で炭素数2～20のオレフィン系モノマーを重合させてオレフィン系リビング重合体を製造することができ、さらに、得られたオレフィン系リビング重合体にカルボニル化剤を反応させることによりほとんどのポリマー鎖の末端がカルボニル化されたオレフィン系重合体を製造することができる。このような重合体は、増溶剤、表面改良剤、粘度指数向上剤、抗力減少剤などに使用することができる。

【圖面の簡単な説明】

【圖1】参考例1～3で製造したリビング重合体の収量および数平均分子量と反応時間との関係を示すグラフである。

10

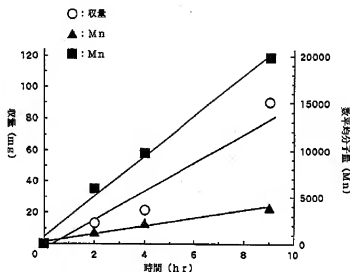
【圖2】参考例4～5で製造したリビング重合体の収量および数平均分子量と反応時間との関係を示すグラフである。

【圖3】参考例6～7で製造したリビング重合体の収量および数平均分子量と反応時間との関係を示すグラフである。

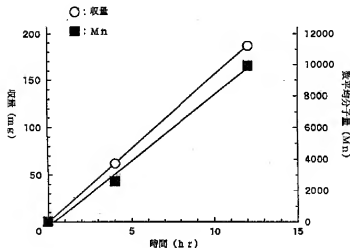
【圖4】参考例8～10で製造したリビング重合体の収量および数平均分子量と反応時間との関係を示すグラフである。

【圖5】参考例11～13で製造したリビング重合体の収量および数平均分子量と反応時間との関係を示すグラフである。

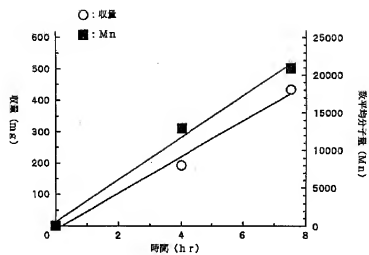
【圖1】



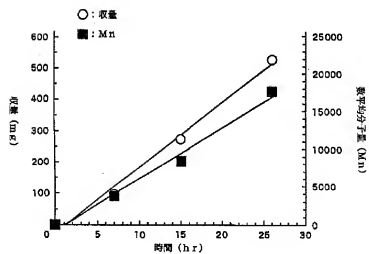
【圖2】



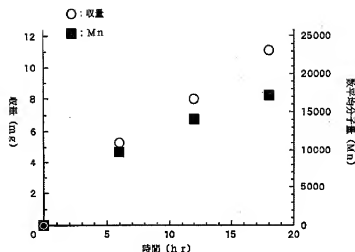
【圖3】



【圖4】



【図5】



フロントページの続き

- (72)発明者 塩野 毅
神奈川県横浜市緑区長津町4259 東京工業大学資源化学研究所内
- (72)発明者 浅井 道彦
茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質工学工業技術研究所内
- (72)発明者 鈴木 端三
茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質工学工業技術研究所内
- (72)発明者 富沢 哲
茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質工学工業技術研究所内
- (72)発明者 土原 健治
茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質工学工業技術研究所内
- (72)発明者 村岡 昌英
東京都文京区水道二丁目3番15-504号
- (72)発明者 尾崎 裕之
茨城県つくば市小野川四丁目6-202号
- (72)発明者 川辺 正直
茨城県つくば市竹二丁目6番2-203号
- (72)発明者 加瀬 俊男
茨城県つくば市松代五丁目2-2号

- (72)発明者 ジン ジジュ
石川県金沢市小立野2-2-7
- (72)発明者 萩原 英昭
茨城県つくば市天久保2-6-14 桜井ハイツ203
- (72)発明者 福井 祥文
茨城県つくば市二の宮四丁目6番3-507号

Fターム(参考) 4J028 AA02A AB01A AC06A AC07A
AC08A AC09A AC10A AC28A
BA01B BA02B BC13B BC15B
BC16B BC17B BC18B BC19B
BC24B BC29B EB02 EB04
EB05 EB07 EB10 EB16 EB17
EB18 EC01 EC02 FA02 GA01
GA06 GA15
4J100 AA02P AA03P AA04P AA07P
AA09P AA15P AA16P AA17P
AA18P AA19P AA20P AA21P
AR03P AR04P AR05P AR11P
AR21P AR22P AS11P AS15P
BA13B BC27P BC43P CA01
CA04 CA27 CA31 DA01 DA04
FA10 FA28 HA35 HA61 HB35
JA15